

MgO ile Kısmen Stabilize Edilmiş ZrO₂'da X-Işınları Difraksiyon Yöntemiyle Kantitatif Faz Analizi

Hüseyin Ş. SOYKAN, Yılmaz KARAKAŞ
*Metallurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi,
Esentepe, 54187, Adapazarı - TÜRKİYE*

Geliş Tarihi 07.03.2000

Özet

Bu çalışmada, ZrO₂ esaslı seramiklerde mevcut polimorfların faz oranlarının X-ışınları difraksiyon yöntemi kullanılarak kantitatif analizi incelenmiştir. Bu amaçla farklı MgO içeriklerine sahip üç kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ bileşimi hazırlanmış ve bu bileşimlerden 27-33° 2θ değerlerinde difraksiyon paternleri alınarak malzemede mevcut fazların hacim oranları tesbit edilmiştir. ZrO₂ esaslı malzemede MgO oranının artmasıyla, m-ZrO₂ hacim oranının azaldığı görülmüştür. Yine sinterlenmiş numunelere bir yaşlandırma ısıl işleminin uygulanmasıyla, t-ZrO₂ çökeltilerinin boyutları irileşmiş ve bunun sonucunda bir kısım t-ZrO₂'nin m-ZrO₂'ya dönüşmesiyle malzemede m-ZrO₂ hacim oranı artmıştır.

Anahtar Sözcükler: Zirkonya, X-Işınları Difraksiyonu, Kantitatif Faz Analizi

Quantitative Phase Analysis of Polymorphs in MgO-Partially Stabilized-ZrO₂ using X-Ray Diffraction

Abstract

In this study, quantitative analysis of polymorphs in ZrO₂-based ceramics using powder X-ray diffraction was carried out. For this purpose, three partially stabilized ZrO₂ compositions having 8-10 mol% MgO were prepared. Characteristic X-ray patterns were obtained by employing an X-ray diffractometer using Cu Kα radiation in the angle range 27° ≤ 2θ ≤ 33°. The values used for the X-ray intensities were calculated from relevant peaks using the method of approximate triangles. Volume fractions of ZrO₂ phases were then determined in accordance with the polymorphic method. From the experimental results, it is concluded that the volume fraction of the m-phase decreased with an increase in the MgO content of the samples and an additional aging treatment led to increments in the m-phase volume fraction for all the compositions via t-m phase transformation in the material. Hence, the thermal shock resistance of the material is improved.

Key Words: Zirconia, X-Ray Diffraction, Quantitative Phase Analysis

Giriş

Bu çalışmada, magnezyum oksit (MgO) kullanılarak kısmen stabilize edilmiş zirkonya (ZrO₂) polimorflarının faz oranlarının X-ışınları difraksiyonu ile kantitatif analizi incelenmiştir. ZrO₂ esaslı seramiklere farklı sıcaklık ve sürelerde yaşlandırma

ısıl işlemlerinin uygulanması, mekanik ve termal özellikleri geniş bir aralıkta değişen ve çok farklı uygulamalar için alternatif olabilecek çok sayıda malzeme üretimine imkan sağlamaktadır. Yaşlandırma ısıl işlemlerinin uygulanmasıyla, temel olarak mikroyapıda mevcut ZrO₂ polimorfları ve

oranları değiştirilebilmektedir. Dolayısıyla faz oranlarını kantitatif olarak doğru bir şekilde tesbit etmek, malzemeden istenen özelliğe bağlı olarak uygulanacak ısı işlemin cinsini ve koşullarını belirlemede kullanılan en önemli parametrelerden birisidir.

Bu çalışmada, farklı MgO içerikli sinterlenmiş ZrO₂ bileşimlerine uygulanan yaşlandırma ısı işleminde faz oranlarında meydana gelen değişikliklerin X-ışınları difraksiyon yöntemiyle kantitatif analizi üzerinde durulmuştur. Faz oranlarındaki değişikliklerin, malzemenin mikroyapısında ve termal şok dayanımında meydana getirdiği etkiler de incelenmiştir.

ZrO₂ esaslı seramikler

Bir oksit seramik olan ZrO₂: sahip olduğu çok yüksek ergime sıcaklığı, mükemmel ısı ve korozyon direnci, düşük termal genişleme ve iletkenlik ile yüksek sıcaklıklarda iyonik iletkenlik gibi üstün özellikleri nedeniyle günümüzde üzerinde en fazla araştırma yapılan ileri seramik malzemelerden birisidir (Stevens, 1986).

Saf ZrO₂, üç adet iyi bilinen polimorfa sahiptir: monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k). Bu üç polimorf hemen hemen aynı kristal yapıya ve benzer kimyasal bileşimlere sahiptir. ZrO₂ yapısında hangi polimorfun bulunacağı, sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Atmosferik basınçta m-faz, 1170 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta m-faz, t-faza dönüşür ve oluşan t-faz, 2370 °C'ye kadar kararlıdır. 2370 °C'den ergime sıcaklığı olan 2680 °C'ye kadar ise ZrO₂, k-faz şeklinde bulunur. Bu dönüşümler tersinir bir karektere sahiptir. Üç faza ilaveten, yüksek basınçlarda ortorombik (o) fazı da oluşmaktadır. ZrO₂ polimorfları, kübik florit tipi yapı (CaF₂) referans alınarak açıklanmaktadır. m-ZrO₂ ve t-ZrO₂, florit yapının yani k-ZrO₂'nin distorsiyonları olarak düşünülmektedir (Lee, 1994).

Sinterleme sonrası soğutma işleminde t-m faz dönüşümüyle meydana gelen hacim artışının (% 8) neden olduğu hasar, saf ZrO₂'dan parça üretimini imkansız hale getirir. Bu nedenle ZrO₂'nin bütün mühendislik uygulamaları, kısmen veya tamamen stabilize edilmiş bir mikroyapıya ihtiyaç duyar. Stabilizasyon terimi esas olarak düşük sıcaklıklarda k-ZrO₂ fazını kararlı hale getirmek için kullanılır. Dolayısıyla kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ (KSZ), diğer polimorfları da içerir. İlave oksit malzemeler, genellikle t-ZrO₂ çökeltilerinin mevcut olduğu k-ZrO₂ yapısını stabilize etmek için kullanılır. Temel ilaveler, oda sıcaklığından ergime sıcaklığına kadar

k-ZrO₂ fazının kararlı olmasını sağlayan ve ZrO₂ ile katı çözeltiler oluşturan MgO, kalsiyum oksit (CaO) ve yitrium oksit (Y₂O₃) gibi iki ve üç valans değerli oksit malzemelerdir. Bu ilaveler sayesinde malzemede yeralan t-m faz dönüşümünün neden olduğu hacim genişmesi, önemli oranda azaltılabilir (Green, 1989).

Kısmen stabilize edilmiş ZrO₂ esaslı seramiklerde en fazla araştırmaya konu olmuş malzeme, MgO ile kısmen stabilize edilmiş ZrO₂'dir. Zira MgO ile kısmen stabilize edilmiş ZrO₂'da kullanılan MgO, diğer stabilleştirici oksitlere (CaO, Y₂O₃, v.s.) nazaran daha ucuzdur ve bol bulunur. Bu malzeme, üstün termal ve mekanik özelliklere sahiptir (Reckziegel, 1986). Bütün bu özellikleri belirleyen temel etken ise, malzemede mevcut fazlar ve bunların oranlarıdır. Örneğin: m-ZrO₂, iyi bir elektronik iletkenidir. t-ZrO₂, üstün mekanik özelliklere sahipken; k-ZrO₂ ise özellikle yüksek sıcaklıklarda mükemmel bir iyonik iletken malzemedir. Sonuç olarak sinterleme sonrası yapılacak yaşlandırma ısı işlemleriyle faz oranlarında meydana gelecek değişiklikler, malzeme özelliklerini önemli oranda etkileyecektir. Yaşlandırma işleminin temel amacı, sinterleme sonrası malzeme mikroyapısında iri k-ZrO₂ taneleri içersinde nm boyutunda bulunan t-ZrO₂ çökeltilerinin boyutlarını yada diğer bir deyişle t-ZrO₂ faz oranını artırmak suretiyle; malzemenin termal şoka karşı dayanımını ve tokluğunu geliştirmektir (Hannink, 1983).

ZrO₂'da kantitatif faz analizi

ZrO₂'nin polimorfik karışımlarının kantitatif analizi oldukça zor bir işlemdir. Özellikle (111)_k ve (111)_t difraksiyon pikleri arasındaki küçük açılarda farklılıklar nedeniyle pratikte bu pikler üste üste çakışır ve birbirlerinden ayırtedilemez. k-, t- ve m-ZrO₂ polimorflarını içeren üçlü sistemlerden X-ışınları difraksiyonu (XRD) yardımıyla şiddetler alındığında, herhangi bir polimorfun hacim oranını belirlemek mümkündür. Bu amaçla polimorfik metod ve matriks metodu olmak üzere iki alternatif metod mevcuttur (Garvie, 1972). Matriks metodunda, malzemeden alınan (111)_m pikinin entegre edilmiş şiddetinin; saf m-ZrO₂'dan alınmış pike oranı kullanılarak m-ZrO₂ faz içeriği belirlenir. Bu metodda, kütle absorpsiyon katsayılarının doğru olarak belirlenmesi önemlidir (Evans, 1984). Polimorfik metod ise, gerek kolay uygulanabilir olması ve gerekse daha güvenilir sonuçlar vermesi nedeniyle tercih edilir. Bu metodda k-ZrO₂ + t-ZrO₂

+ m-ZrO₂ fazlarını içeren bir numuneden alınan X-ışınları difraksiyon paterni yardımıyla m-faz oranı (X_m):

$$X_m = [I(111)_m + I(11-1)_m] / [I(111)_m + I(11-1)_m + I(111)_{k,t}] \quad (1)$$

eşitliğinden belirlenebilir. Bu eşitlikte I, pik altındaki entegre edilmiş şiddeti vermektedir. X_m , monokliniğin hacim oranına (V_m):

$$V_m = [P \cdot X_m] / [1 + (P - 1) \cdot X_m] \quad (2)$$

şeklinde bir eşitlik yardımıyla dönüştürülebilir. Eşitlikte P, fazın gerçek hacim oranıyla difrakte edilmiş X-ışını şiddeti arasındaki lineerlikten sapmayı gösterir ve

$$P = H(111)_k / [H(111)_m + H(11-1)_m] \quad (3)$$

eşitliğiyle belirlenir. $H(hkl)$, hkl yansımasının hesaplanmış şiddetini verir (Toraya, 1984). P parametresi hesaplamalarda kullanılır ve k-ZrO₂ + m-ZrO₂ sistemi için P=1,293 olarak bulunmuştur (Schmid, 1987). Mg-KSZ'de yapılan düzeltmeler sonucu V_m :

$$V_m = \{1,603[I(11-1)_m] / 1,603[I(11-1)_m] + I(111)_k\} \quad (4)$$

halini almıştır. Eşitlikte şiddetler piklerin altındaki alanlar olarak hesaplanmıştır (Porter, 1979).

DeneySEL ÇALIŞMALAR

Numunelerin hazırlanması

DeneySEL çalışmalarda kullanılmak üzere, Tablo 1'de gösterilen üç farklı MgO içeren ZrO₂ bileşimi

hazırlanmıştır. Çalışmalarda: ortalama tane boyutu 1,3 μm olan ZrO₂ (Sepr) ve MgO kaynağı olarak da 1,5 μm ortalama tane boyutlu Magnezyum Hidrokarbonat (Merck) tozları kullanılmıştır. Bu bileşimlere sahip numuneler, detayları başka bir çalışmada (Soykan, 1999) verilen enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretildikten sonra Nabertherm marka bir yüksek sıcaklık fırınında 1750 °C'de 5 saat sinterlenmiş ve daha sonra hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Sinterlenmiş sensörlerin bir kısmı, 1420 °C'de 4 saat yaşlandırılmıştır.

X-Işınları difraksiyon analizi

Sinterlenmiş ve yaşlandırılmış numunelerin faz analizleri, bir Philips PW 1730 marka difraktometrede Cu K α radyasyonu kullanılarak çok düşük tarama hızında 27-33° aralığındaki 2θ değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen eşitlikler yardımıyla, m-ZrO₂ fazı ve hacim oranı (V_m) kolaylıkla tesbit edilmiştir. Diğer yandan t-ZrO₂ ve k-ZrO₂ fazlarının en şiddetli pikleri, aynı 2θ değerlerinde difraksiyon verdiğinden; hacim oranlarının ayrı ayrı tesbiti mümkün olmamıştır.

Mikroyapı analizi

Sinterlenmiş ve yaşlandırılmış numunelerin mikroyapısal karakterizasyonunda Jeol JSM 6400 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Link AN 10000 marka bir enerji dağılım spektrometresine (EDS) sahip SEM ile mikroyapı incelemeleri ve EDS analizi gerçekleştirilmiştir.

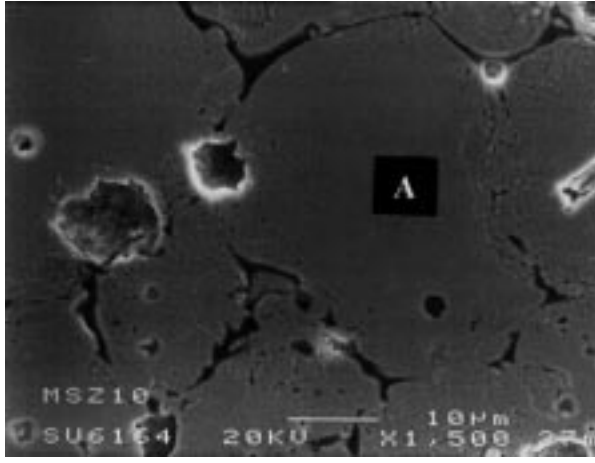
Tablo 1. Hazırlanan farklı MgO içerikli numunelere ait bilgiler

Seramik Sistemi	Numune Kodu	Uygulanan İşlem		Kimyasal Bileşim (% mol)	
		Sinterleme	Yaşlandırma	ZrO ₂	MgO
ZrO ₂ -MgO	MSZ 8	+	-	92	8
	MSZ 80	+	+		
ZrO ₂ -MgO	MSZ 9	+	-	91	9
	MSZ 90	+	+		
ZrO ₂ -MgO	MSZ 10	+	-	90	10
	MSZ 100	+	+		

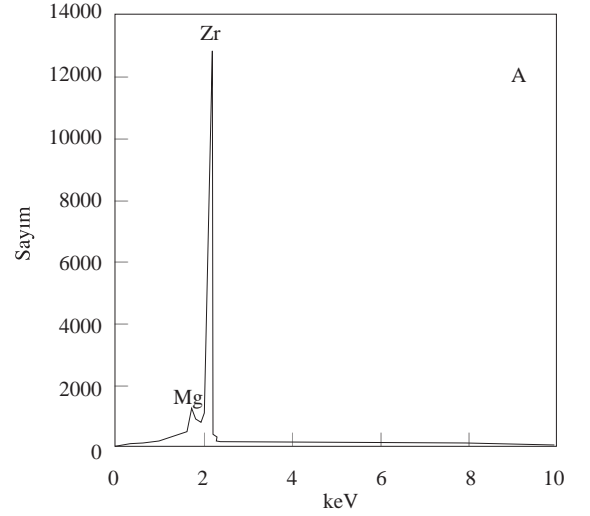
Deneysel Sonuçlar ve İrdelemeler

Faz oranlarının tesbiti

Üç farklı bileşimde üretilmiş numunelerin sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası içerdikleri faz oranları, kantitatif olarak hesaplanmıştır. m-ZrO₂'nin hacim oranının (V_m) hesaplanmasında, XRD paternlerinin 27-33° arasındaki 2θ değerlerinde yeralan $(11-1)_m$ ve $(111)_k$ pikleri kullanılmıştır. Numunelerden elde edilen difraksiyon paternleri incelendiğinde: m-ZrO₂, t-ZrO₂ ve k-ZrO₂ fazlarının beraber olduğu görülmüştür. Paternlerde en belirgin t-ZrO₂ piklerinin k-ZrO₂ pikleriyle çakışması nedeniyle, mikroyapıda mevcut t-faz oranının tesbiti



(a)



(b)

Şekil 1.a) ZrO₂-% 10 mol MgO bileşimine ait bir kesit mikroyapısının ikincil elektron SEM görüntüsü ve b) aynı mikroyapıdan alınan EDS analizi

Farklı bileşimli numunelerin X-ışınları difraksiyon paternlerinden hesaplanmış faz oranları, Tablo 2'de verilmiştir. Numunelerin MgO oranının artmasıyla, m-ZrO₂ hacim oranında bir düşüş meydana gelmiştir. MSZ 8 kodlu numunede ortalama % 60 civarında bir m-ZrO₂ hacim oranı söz konusu iken; bu oran MSZ 9 kodlu numunede % 50,9'a ve MSZ 10 kodlu numunede ise % 50,6'ya düşmüştür. m-ZrO₂'nin en belirgin piki olan $(11-1)_m$ pik şiddetinin, artan MgO oranı ile azaldığı görülmüştür. Bunun nedeni, ZrO₂-MgO faz diyagramına (Grain, 1967) göre artan MgO oranı ile soğuma esnasında m-ZrO₂'ya dönüşecek t-ZrO₂ miktarının azalmasıdır.

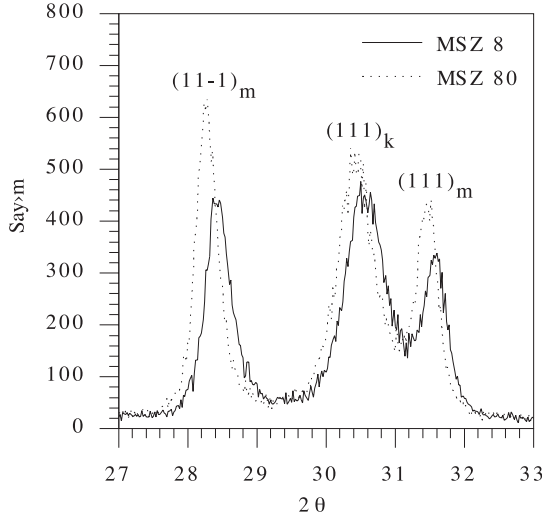
Tablo 2. Farklı bileşimli numunelerin sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası hesaplanan faz oranları

Kimyasal Bileşim	Numune Kodu	Faz Oranı (%)	
		V_m	V_t+V_k
ZrO ₂ -% 8 mol MgO	MSZ 8	60,0	40,0
	MSZ 80	65,6	34,4
ZrO ₂ -% 9 mol MgO	MSZ 9	50,9	49,1
	MSZ 90	59,1	40,9
ZrO ₂ -% 10 mol MgO	MSZ 10	50,6	49,4
	MSZ 100	58,7	41,3

Yaşlandırma işleminin faz oranlarına etkisi

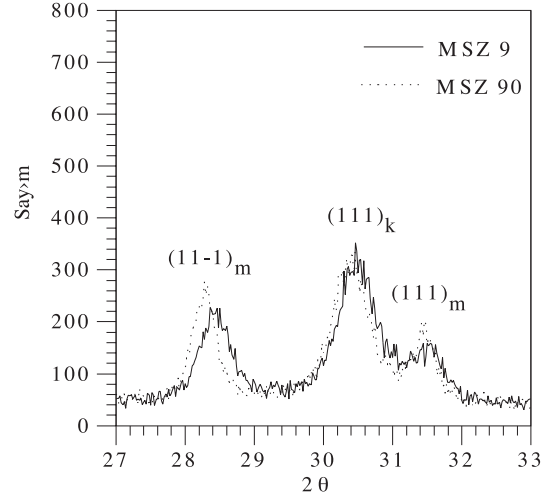
Sinterlenmiş numunelere yaşlandırma işleminin uygulanmasıyla numunelerin faz içeriklerinde meydana gelen değişiklikler, Şekil 2-4'de verilen XRD paternlerinden kolaylıkla görülebilir. Paternlerde: 27-33° 2θ değerlerinde yer alan (11-1)_m ve (111)_k pik şiddetlerinde, uygulanan işleme göre meydana gelen değişimler gösterilmiştir.

Şekil 2'de, ZrO₂-% 8 mol MgO bileşimine ait numunelerin sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası elde edilen XRD paternleri verilmiştir. Yaşlandırma işlemiyle, (11-1)_m pikinin şiddeti veya diğer bir deyişle numunenin içerdiği m-ZrO₂ faz oranı artmıştır. Yine (111)_m pikinin şiddetinde de bir artış gözlenmiştir. Sinterleme sonrası % 60,0 olan m-ZrO₂ içeriği, yaşlandırma işlemiyle % 65,6'ya yükselmiştir.



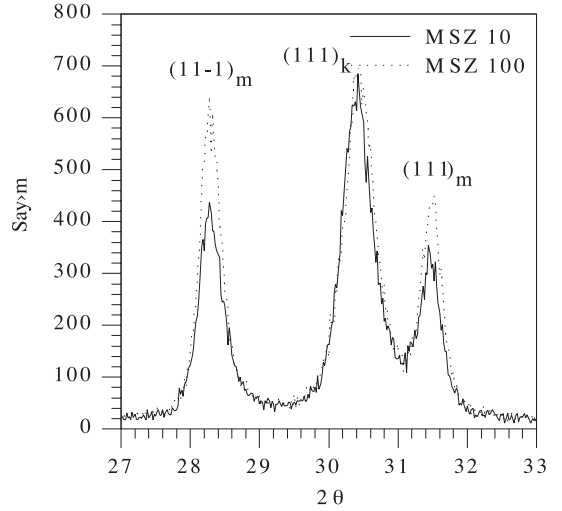
Şekil 2. ZrO₂-% 8 mol MgO bileşiminde sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası elde edilen XRD paternleri

ZrO₂-% 9 mol MgO bileşimine ait numunelerin sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası elde edilen XRD paternleri, Şekil 3'de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, m-ZrO₂ fazına ait (11-1) ve (111) piklerinin şiddetlerinde bir artış söz konusudur. % 50,9 olan sinterleme sonrası m-ZrO₂ hacim oranı, yaşlandırma işlemi sonrası % 59,1 olarak elde edilmiştir.



Şekil 3. ZrO₂-% 9 mol MgO bileşiminde sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası elde edilen XRD paternleri

Şekil 4'te verilen ZrO₂-% 10 mol MgO bileşimine ait numunelerin sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası elde edilen XRD paternleri de, diğer bileşimlere benzer sonuçlar göstermiştir. Sinterlemeyle % 50,6 oranında m-ZrO₂ içeriğine sahip numunelerde, yaşlandırma işlemiyle (11-1)_m pik şiddetindeki artışın bir sonucu olarak m-ZrO₂ hacim oranı % 58,7'ye ulaşmıştır.



Şekil 4. ZrO₂-% 10 mol MgO bileşiminde sinterleme ve yaşlandırma işlemleri sonrası elde edilen XRD paternleri

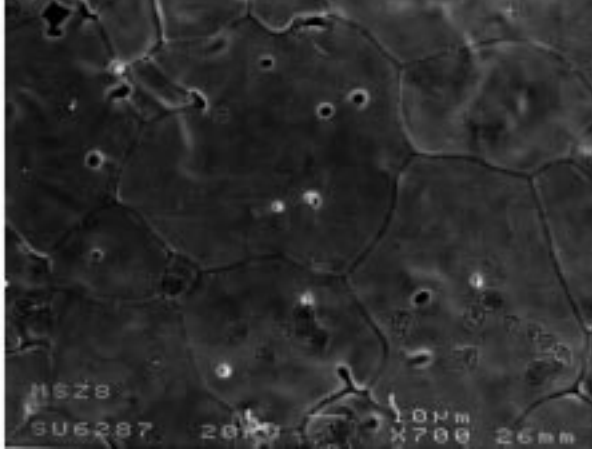
Yaşlandırma işlemi sonrası numunelerden alınan difraksiyon paternlerine göre, bütün bileşimlerde yaşlandırma işlemiyle m-ZrO₂ fazına ait (11-1)_m

ve $(111)_m$ piklerinin şiddetlerinde artışlar meydana gelmiştir. Pik şiddetlerindeki artışın nedeni, yaşlandırma işlemiyle t-ZrO₂ ve dolayısıyla m-ZrO₂ hacim oranlarındaki artıştır.

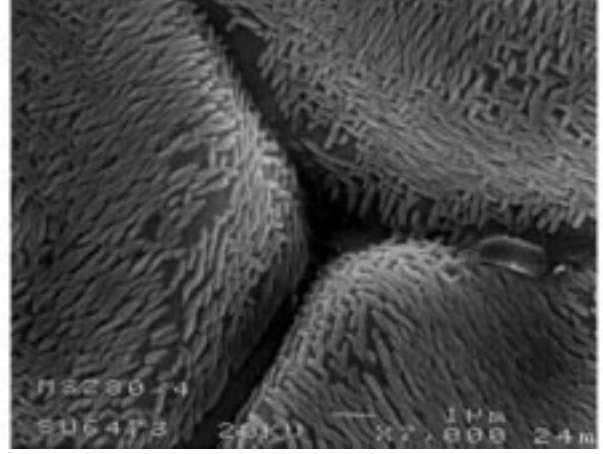
Yaşlandırma işleminin mikroyapıya etkisi

Şekil 5'te verilen ZrO₂-% 8 mol MgO sistemine ait mikroyapı görüntülerine göre, yaşlandırma işlemiyle k-ZrO₂ tanelerinin şeklinde ve boyutunda herhangi bir değişiklik meydana gelmemiştir. Yaşlandırma işlemiyle mikroyapıda meydana ge-

len temel değişiklik, t-ZrO₂ çökelti boyutlarındaki artıştır. Sinterleme sonrası mikroyapıda 30-60 nm boyutlu çok küçük partiküller halinde bulunan t-ZrO₂ çökeltileri (Hughan, 1986), Şekil 5.b'den görülebileceği gibi, yaşlandırma işlemiyle hızlı bir şekilde irileşerek 300-800 nm boyut değerlerine ulaşmışlardır. Mevcut t-ZrO₂ çökeltilerinden t-m faz dönüşümü için gerekli kritik boyut değerini aşan çökeltiler, yaşlandırma işlemi sonrası soğuma esnasında m-ZrO₂'ya dönüşerek bu fazın hacim oranını artırmıştır.



(a)



(b)

Şekil 5. ZrO₂-% 9 mol MgO bileşimine ait numunelerin yaşlandırma işlemi sonrası a) kesit mikroyapısının ve b) t-ZrO₂ çökeltilerinin ikincil elektron SEM görüntüleri.

Termal şok dayanımı

Üç farklı MgO içeriğine sahip kısmen stabilize edilmiş ZrO₂'da m-faz hacim oranları, sinterleme sonrası % 50-60 aralığında değişmiştir. Yaşlandırma işlemi sonrası m-ZrO₂ hacim oranları ise % 58-65 aralığında elde edilmiştir. % 8 mol MgO içeren ZrO₂'da yaşlandırma işlemiyle elde edilen ve X-ışınları difraksiyonu ile kantitatif olarak tesbit edilen m-ZrO₂ hacim oranındaki yaklaşık % 6'lık bir artış, başka bir çalışmada (Soykan, 2000) verildiği gibi; termal genleşme katsayısını % 31 oranında azaltarak malzemenin termal şok dayanımını önemli oranda geliştirmiştir. Benzer sonuçlar, diğer bileşimler içinde elde edilmiştir. Bu durum, malzeme yapısında mevcut m-ZrO₂ hacim oranıyla açıklanabilir. Zira m-ZrO₂, bütün ZrO₂ polimorfları içerisinde $6.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 'lik bir değerle en düşük termal genleşme katsayısına sahiptir (Hesse, 1990). Dolayısıyla

malzemenin termal şoka dayanımını geliştirmenin bir yolu da, k-ZrO₂ matriksi içerisinde küçük çökeltiler şeklinde bulunan m-ZrO₂ fazının miktarını artırmaktır.

Genel Sonuçlar

X-ışınları difraksiyon yöntemi kullanılarak, farklı MgO içerikli ZrO₂ bileşimlerinin m-ZrO₂ hacim oranları kantitatif olarak tesbit edilmiştir. Buna göre, artan MgO oranı ile ZrO₂ esaslı malzemede m-ZrO₂ hacim oranı azalmıştır. Yaşlandırma işleminin uygulanmasıyla, k-ZrO₂ matriksi içerisindeki t-ZrO₂ çökeltilerinin boyutlarında irileşmeler meydana gelmiştir. Soğutma esnasında irileşen bu çökeltilerin önemli bir bölümü, m-ZrO₂'ya dönüşmüş ve malzemenin m-ZrO₂ hacim oranını artırmıştır. m-ZrO₂ hacim oranındaki artışlar, termal genleşme katsayısını düşürerek, malzemenin termal şoka karşı

dayanımını geliştirmiştir.

ZrO₂ esaslı seramiklerin yapısında mevcut polimorfların faz oranlarının kantitatif analizi, bu polimorfların özellikleri büyük ölçüde bilindiği için, herhangi bir uygulamada uygun mikroyapıya sahip malzeme eldesi amacıyla yapılacak ısıl işlemleri ve koşullarını belirlemede en önemli parametrelerden birisidir. Malzeme özelliklerinin mikroyapıya olan bağımlılığı, ısıl işlemlerle mikroyapıda meydana getirilecek faz değişikliklerinin kantitatif tesbitini daha da önemli hale getirmektedir.

Endüstride her geçen gün daha fazla uygulama alanı bulan ZrO₂ esaslı seramiklerin geliştirilmesinde yapı kontrolünün önemi tartışılmazdır. Bu

çalışmada uygulanma amacı olan yani yaşlandırma ısıl işleminin malzemenin termal genişleme ve dolayısıyla termal şok dayanımına etkisinin belirlenmesinde verimli bir şekilde kullanılan X-ışınları difraksiyon yöntemi, başka işlemlerle malzemeden yeni özellikler eldesinde yararlanabilecek çok kullanışlı bir karakterizasyon işlemidir.

Teşekkür

Yazarlar, X-ışınları analizlerinin gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesindeki katkılarından dolayı Dr. Yücel GENCER'e (Sheffield Üniversitesi, İngiltere) teşekkür ederler.

Kaynaklar

- Evans, P.A, Stevens, R., Binner, J.P.G., "Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Polymorphic Mixes of Pure Zirconia", Br. Ceram. Trans. J., 83, 2, 39-43, 1984.
- Garvie, R.C., Nicholson, P.S., "Phase Analysis in Zirconia Systems", J. Ame. Cer. Soc., 55, 6, 303-305, 1972.
- Grain, C.F., "Phase Relations in the ZrO₂-MgO System", J. Ame. Cer. Soc., 50, 288-293, 1967.
- Green, D.J., Hannink, R.H.J., Swain, M.V., "Transformation Toughening of Ceramics", CRC Press, Florida, 1989.
- Hannink, R.H.J., "Microstructural Development of sub-Eutectoid Aged MgO-ZrO₂ Alloys", J. Mat. Sci., 18, 2, 457-470, 1983.
- Hesse, Ax., Hennincke, H.W., "Thermal-Shock-Resistant Zirconia (MgO-PSZ)", Ceramic Forum Int., 67, 3, 63-70, 1990.
- Hughan, R.R., Hannink, R.H.J., "Precipitation during Controlled Cooling of Magnesia-Partially Stabilized Zirconia", J. Ame. Cer. Soc., 69, 7, 556-563, 1986.
- Lee, W.E., Rainforth, W.M., "Ceramic Microstructures: Property Control by Processing", Chapman & Hall, London, 1994.
- Porter, D.L, Heuer, A.H., "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)", J. Ame. Cer. Soc., 62, 5/6, 298-305, 1979.
- Reckziegel, A., "Properties and Applications of Advanced Zirconia Ceramics", Ceramic Forum Int., 63, 7/8, 378-385, 1986.
- Schmid, H.K., "Quantitative Analysis of Polymorphic Mixes of Zirconia by X-Ray Diffraction", J. Ame. Cer. Soc., 70, 5, 367-376, 1987.
- Soykan, H.Ş., "Seramik Enjeksiyon Kalıplama Yöntemiyle ZrO₂ Esaslı Oksijen Sensör Tüplerinin Üretim Teknolojisinin Geliştirilmesi", Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, 1999.
- Soykan, H.S., Karakas, Y., "Effect of Aging on Thermal Expansion Behavior of Mg-PSZ", J. Mat. Sci. Lett., to be published, 2000.
- Stevens, R., "Zirconia and Zirconia Ceramics", Magnesium Electron Ltd., Manchester, 1986.
- Toraya, H., Yoshimura, M., Somiya, S., "Quantitative Analysis of Monoclinic-Stabilized Cubic ZrO₂ Systems by X-Ray Diffraction", J. Ame. Cer. Soc., 67, 9, C183-184, 1984.